

⑤ Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

C 08 F 10/00

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 26 23 432 B 2

Auslegeschrift 26 23 432

⑪

⑫

⑬

⑭

⑮

Aktenzeichen: P 26 23 432.2-44

Anmeldetag: 25. 5. 76

Offenlegungstag: 2. 12. 76

Bekanntmachungstag: 21. 8. 80

⑳

Unionspriorität:

㉔ ㉕ ㉖

27. 5. 75 Frankreich 7516514

㉙

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyäthylen oder einem Äthylen-Copolymeren

㉚

Anmelder:

Naphtachimie S.A., Courbevoie, Hauts-de-Seine (Frankreich)

㉛

Vertreter:

Wuesthoff, F., Dr.-Ing.;
Pechmann, E. Frhr. von, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Behrens, D., Dr.-Ing.;
Goetz, R., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉜

Erfinder:

Havas, Laszlo; Caumartin, Francois; Martiques; Raufast, Charles,
Saint Julienles-Martigues (Frankreich)

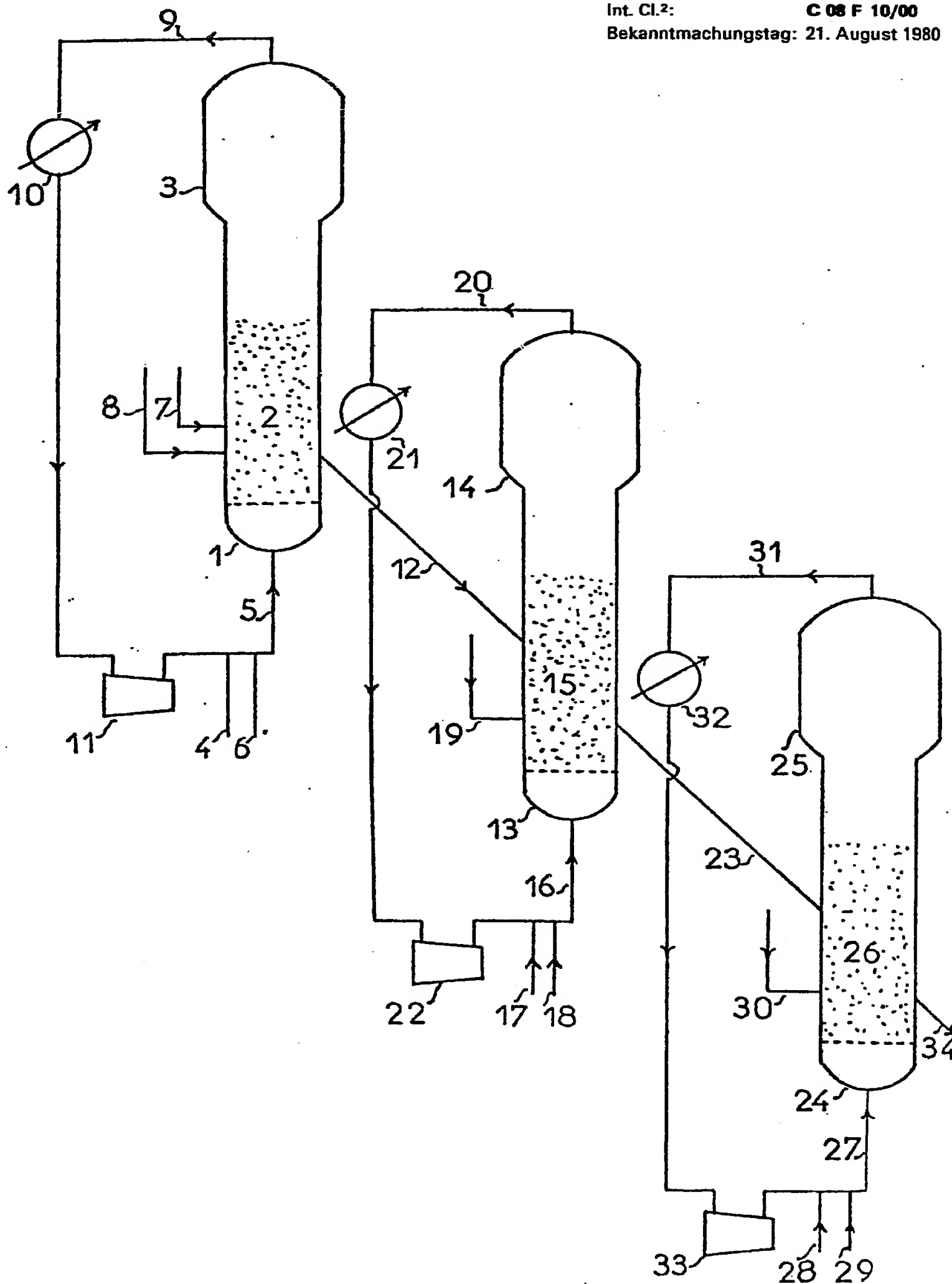
㉝

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 17 95 109

DE-OS 17 45 114

DE 26 23 432 B 2



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Polyäthylen oder einem Copolymeren aus Äthylen und einem Olefin der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R eine Alkylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist, mit einem Molekulargewicht über 50 000 durch Trockenpolymerisieren des Monomeren oder Monomerengemisches in der Wirbelschicht, wobei der Trägergasstrom bis zu 90 Vol.-% Wasserstoff und das Monomere oder Monomerengemisch enthält, in hintereinander angeordneten Reaktoren, in denen das in Bildung begriffene feste Polymerisat vom ersten bis zum letzten Reaktor geführt und dann ausgetragen wird und die Polymerisation im ersten Reaktor durch Zugabe von

- (1) einer festen Verbindung des dreiwertigen Titans der allgemeinen Formel $\text{TiX}_{3-m}(\text{OR}')_m$ in der X für ein Halogenatom, R' für eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und m für eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 3 steht, oder einer durch Umsetzung einer Verbindung des vierwertigen Titans mit einer magnesiumorganischen Verbindung erhaltenen Magnesium-Titan-Verbindung, gegebenenfalls kombiniert mit Kieselsäure-, Tonerde- oder Magnesiumgranulat, als Katalysator und
- (2) einer aluminiumorganischen Verbindung der allgemeinen Formel $\text{AlR}''_x\text{Y}_{3-x}$, in der R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom wie Chlor und x eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 3 ist,

als Cokatalysator gestartet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man den aus jedem Reaktor austretenden Gasstrom in diesen Reaktor zurückführt, in den ersten Reaktor so viel Cokatalysator einbringt, daß das Atomverhältnis von Aluminium zu Titan 0,1 bis 1 beträgt, in mindestens einen weiteren Reaktor eine zusätzliche Menge Cokatalysator einbringt und diese Menge so bemißt, daß das Atomverhältnis von Aluminium in diesem Reaktor zu Titan 0,1 bis 20 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus den Reaktoren austretende Gasgemisch in einem Wärmetauscher kühlt und dann zurückführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im ersten Reaktor einen anderen Cokatalysator einsetzt als in dem (oder den) weiteren Reaktor(en).

Es wurde bereits versucht, die Trockenpolymerisation von Äthylen in einer Vorrichtung durchzuführen, bei der mehrere Einzelreaktoren für die Polymerisation von einem gemeinsamen Mantel oder Raum umschlossen sind und das in Bildung begriffene feste Polyäthylen nacheinander die Einzelreaktoren durchläuft. Diese Polymerisation wird in Gegenwart eines Katalysatorsystems durchgeführt, beispielsweise eines Gemisches aus Diäthylaluminiumchlorid und Titaneträchlorid, das in den ersten Polymerisationsreaktor eingespeist wird.

Bei der großtechnischen Durchführung dieses Ver-

fahrens in Wirbelbett-Reaktoren treten aber Betriebs-schwierigkeiten auf, hauptsächlich deshalb, weil sich häufig dicke Polyäthylen-Agglomerate bilden, die dazu führen können, daß das Polymerisat fest wird. Bekanntlich verhindern die auftretenden Agglomerate bei der Trockenpolymerisation von Olefinen, daß sich die Polymerisationswärme ausreichend schnell verteilt, so daß die Reaktion örtlich durchgeht. Diese Überhitzung pflanzt sich schnell fort und führt zu einem Fest- oder Steifwerden der Polymerisatmasse im Reaktor. Um diesen Nachteil zu vermeiden, hat man die Trockenpolymerisation von Äthylen bereits in Reaktoren durchgeführt, die mit Rühr- bzw. Mischvorrichtungen ausgestattet sind, um so die Bildung von Agglomeraten zu verhindern.

Es wurde dann versucht, mit hochaktiven Katalysatoren auf der Basis von Magnesium und Übergangsmetallen zu arbeiten. Der Einsatz derartiger Katalysatoren für die Trockenpolymerisation von Olefinen hat jedoch noch die Schwierigkeiten bei der Durchführung des Verfahrens verstärkt, weil die Reaktionswärme dann noch schneller abgeführt oder verteilt werden muß, um die Bildung von Agglomeraten zu vermeiden.

Bei dem aus der DE-OS 17 95 109 bekannten Verfahren zum Polymerisieren von Äthylen und anderen Olefinen wird in einem Wirbelschichtreaktor in Gegenwart eines Silylchromat- oder Poly(kohlenwasserstoffaluminiumoxid)-Komplekkatalysators gearbeitet. An den Reaktor schließt sich eine Beruhigungszone an und das aus dieser austretende Gas bzw. Gasgemisch wird in den Polymerisationsreaktor zurückgeführt.

Bei dem Wirbelschicht-Verfahren der DE-OS 17 45 114 wird in einer Reihe von nebeneinander angeordneten und von einem gemeinsamen Mantel umschlossenen Einzelreaktoren bzw. Diffusoren gearbeitet, die nach oben hin offen sind und in eine gemeinsame Ausdehnungs- und Beruhigungszone münden. In dem oberen Bereich dieser Ausdehnungs- und Beruhigungszone werden Katalysator und Cokatalysator eingespeist. Es können auch mehrere Gruppen derartiger Einzelreaktoren mit anschließendem Beruhigungsraum über- bzw. untereinander angeordnet sein, wobei das Polymerisat aus einem Nachreaktor am Boden der Gesamtvorrichtung abgezogen wird, und in dieser Gesamtvorrichtung das gleiche Gas oder Gasgemisch umläuft. Auch in diesem Falle werden Katalysator und Cokatalysator jeweils in die Beruhigungszonen oberhalb der Einzelreaktoren eingeführt und durch das Trägergas und gegebenenfalls durch verdampfendes Kühlmittel für die Einzelreaktoren in die obere Reaktorgruppe mitgenommen. In die untere Gruppe von Einzelreaktoren gelangen Katalysator und Cokatalysator jeweils ausschließlich auf dem Wege der in Bildung begriffenen Polymerisatteilchen. Es ist deshalb nicht möglich, die Zugabe von Katalysator und Cokatalysator in die Einzelreaktoren oder die verschiedenen Gruppen von Einzelreaktoren unabhängig voneinander zu steuern bzw. zu regeln.

Es wurde nun ein neues Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Trockenpolymerisation von Äthylen, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Olefinen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R eine Alkylgruppe mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen ist, unter technisch zufriedenstellenden Bedingungen durchgeführt werden kann und bei dem auf einfache leichte Weise unterschiedliche Sorten von Polymerisaten mit einem Molekulargewicht allgemein über 50 000 erhalten werden können. Erfindungsgemäß wird beim Arbeiten

in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktoren der aus jedem Reaktor austretende Gasstrom in diesen Reaktor zurückgeführt, der Katalysator nur in den Kopfreaktor und der Cokatalysator unabhängig davon auch in die weiteren Reaktoren eingeführt und in den verschiedenen Reaktoren jeweils ein bestimmtes Verhältnis von Aluminium des Cokatalysators zu Titan des Katalysators eingehalten. Diese Maßnahmen ermöglichen überraschenderweise einen völlig störungsfreien Betrieb der einzelnen Reaktoren und eine hohe Produktionsausbeute und eine unabhängige Steuerung und Abstimmung der einzelnen Reaktoren aufeinander, da die in den verschiedenen Reaktoren umlaufenden Gasströme untereinander verschieden sein können, so daß kontinuierlich z. B. auch Blockpolymerisate hergestellt werden können, was mit den bekannten Vorrichtungen und Verfahrensführungen nicht möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist durch die Ansprüche 1 bis 3 gekennzeichnet.

Der Katalysator wird unter den festen Verbindungen des dreiwertigen Titans ausgewählt, die der allgemeinen Formel $TiX_{3-n}(OR')_n$ entsprechen, in der X ein Halogenatom, allgemein Chlor, R' eine Alkylgruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 3 bedeutet. Diese Verbindungen des dreiwertigen Titans werden üblicherweise durch Reduktion von Verbindungen des vierwertigen Titans der allgemeinen Formel $TiX_{4-n}(OR')_n$ in der X und R' wie oben definiert sind und n eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 4 ist, beispielsweise mit einer aluminiumorganischen Verbindung erhalten. Die Verbindungen der Formel $TiX_{4-n}(OR')_n$ in der n verschieden ist von 0 bis 4, können ausgehend von berechneten Mengen eines Titan-tetrahalogenids der Formel TiX_4 und eines Alkyltitanats der Formel $Ti(OR')_4$ und anschließende doppelte Umsetzung entsprechend der Gleichung



erhalten werden.

Der feste Katalysator kann auch eine feste Verbindung aus Titan und Magnesium sein, die durch Umsetzung einer Verbindung des vierwertigen Titans mit einer magnesiumorganischen Verbindung erhalten worden ist.

Der Katalysator kann auch mit Kieselsäure-Tonerde- oder Magnesiumgranulat als festem Trägermaterial kombiniert sein.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cokatalysatoren sind aluminiumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel AlR''_3Y_{3-x} in der R'' eine Alkylgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, Y ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor und x eine beliebige ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 3 ist. Der Cokatalysator wird zumindest in den ersten Reaktor und in mindestens einen weiteren Reaktor, vorzugsweise aber in alle vorgesehenen Polymerisationsreaktor eingebracht. Dabei können in die verschiedenen Reaktoren auch verschiedene Cokatalysatoren beispielsweise in den ersten Reaktor ein anderer Cokatalysator als in die weiteren Reaktoren. So läßt sich durch Anwendung einer aluminiumorganischen Verbindung mit relativ niederem Molekulargewicht, beispielsweise Triäthylaluminium im ersten Reaktor sowie einer aluminiumorganischen Verbindung mit höheren Mole-

kulargewicht alleine erzielt wird. Die Breite der Molekulargewichtverteilung, angegeben durch das Verhältnis Mw/Mn , wobei Mw das Gewichtsmittel des Molekulargewichtes des Polymerisats und Mn das Zahlenmittel des Molekulargewichtes der Polymerisats bedeutet, ist von Vorteil bei der Herstellung von Polyäthylen: Polyäthylensorten, die durch Strangpressen zu Endprodukten verarbeitet werden, weisen allgemein ein Verhältnis Mw/Mn über 6 auf, während die Polyäthylensorten, die durch Spritzen verarbeitet werden, meist durch ein Verhältnis Mw/Mn unter 5 gekennzeichnet sind.

Es kann weiterhin in einem oder mehreren Polymerisationsreaktoren ein Gemisch aus zwei oder mehreren Cokatalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise ein Gemisch aus Monochlordiäthylaluminium und Dichlormonoäthylaluminium.

Die allgemein unter Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes flüssigen aluminiumorganischen Cokatalysatoren werden entweder unmittelbar in die Reaktoren oder über die Leitungen eingebracht, die diesen Reaktor mit Polymerisat speisen. Sie können auch verdampft und im Gemisch mit Äthylen und gegebenenfalls den weiteren Monomeren in die Reaktoren eingebracht werden. Sie können ebenfalls in Form eines Pulvers eines gleichen oder anderen als erfindungsgemäß hergestellten Polymerisates, das zuvor mit dem Cokatalysator imprägniert worden ist, eingesetzt werden; das imprägnierte Pulver wird dann in den Reaktor eingebracht.

Das in jedem Reaktor vorhandene Polymerisat wird mit Hilfe eines aufsteigenden Trägergasstromes verwirbelt, der das Monomere bzw. Monomerengemisch, das polymerisiert werden soll, sowie Wasserstoff in einem Anteil bis zu 90 Vol.-% des Gasgemisches enthält.

Das Gasgemisch tritt mit dem in den Reaktoren vorhandenen Polymerisat nur während einer begrenzten Zeitspanne, allgemein wenige als einer Minute in Berührung. Das in die Reaktoren eingespeiste Monomere oder Monomerengemisch wird daher nur teilweise polymerisiert und deshalb in jeden Reaktor das aus diesem austretende Gasgemisch zurückgespeist. Damit das Gasgemisch beim Austritt aus dem Reaktor keine Polymerisatteilchen mitreißt, können die Reaktoren in ihrem oberen Bereich mit einer Beruhigungszone verbunden sein, deren Querschnitt größer ist als der des entsprechenden Reaktors. In dieser Beruhigungszone ist die Geschwindigkeit des aufsteigenden Gasgemisches geringer als im Reaktor, so daß die mitgerissenen Polymerisatteilchen in den Reaktor zurückfallen können. Die von dem Gasgemisch mitgerissenen Polymerisatteilchen können auch in einem Zyklon abgetrennt und in den Reaktor, aus dem sie stammen, zurückgespeist werden, vorzugsweise in dessen unteren Bereich.

Bei der Polymerisation des Monomeren oder Monomerengemisches wird Wärme freigesetzt, die abgeführt werden muß, damit in jedem Reaktor eine konstante Temperatur vorherrscht. Vorzugsweise wird die Wärme dadurch abgeführt, daß man das aus den Reaktoren austretende Gasgemisch in einem Wärmetauscher kühlt und dann zurückführt.

Vorteilhafterweise besteht das in jeden Reaktor eingespeiste Gasgemisch zu einem Teil aus dem aus diesem Reaktor oben austretenden und dann zurückgespeisten Gasgemisch und zum anderen Teil aus einem Anteil Monomer oder Monomerengemisch, das in den Reaktionskreislauf eingespeist wird. Gegebenenfalls kann auch Wasserstoff zugesetzt werden, um den

Wasserstoff zu ersetzen, der im Verlauf der Polymerisation verbraucht, oder mit dem Polymerisat ausgetragen wird oder infolge von Entnahmen oder Spülungen aus der Leitung verloren geht. Die Zusammensetzung des Gasgemisches kann von Reaktor zu Reaktor verschieden sein. Beispielsweise kann in den ersten Reaktor ein Gasgemisch eingespeist werden, das einen ziemlich hohen Anteil Wasserstoff enthält, in der Größenordnung von etwa 80% während die anschließenden Reaktoren mit Gasgemischen gespeist werden, die weniger Wasserstoff enthalten. Es können auch in den verschiedenen Reaktoren unterschiedliche Monomere oder Monomergemische zur Polymerisation gebracht werden. Beispielsweise kann die Polymerisation im ersten Reaktor mit Äthylen begonnen und in den folgenden Reaktoren mit einem Gemisch aus Äthylen und Propylen fortgesetzt werden. Die Reaktoren können auch in einem gemeinsamen Mantel oder einem gemeinsamen Raum angeordnet sein, wenn sie mit einem identischen Gasgemisch gespeist werden.

Die für die Verwirbelung des in jedem Reaktor vorhandenen Polymerisats notwendige Geschwindigkeit des aufsteigenden Gasgemisches hängt von den physikalischen Parametern des Polymerisats und des Gasgemisches ab, vor allem von den Abmessungen der Polymerisatteilchen, dem spezifischen Gewicht des Polymerisats sowie von der Viskosität und dem spezifischen Gewicht des Gasgemisches. Geschwindigkeiten in der Größenordnung von einigen dm/s sind sehr gebräuchlich.

Die Temperatur wird in jedem Reaktor bei einem der angestrebten Polymerisationsgeschwindigkeit entsprechenden Wert gehalten, ohne jedoch zu stark der Erweichungstemperatur des Polymerisats zu nahe zu kommen. Bei der Herstellung von Polyäthylen liegt die Temperatur allgemein oberhalb der kritischen Temperatur von Äthylen von etwa 10°C, und zwar im Bereich von 30 bis 115°C. Der Druck beträgt dann meist 1 bis 40 bar. Die Reaktoren können bei unterschiedlichen Temperaturen gehalten werden, vor allem dann, wenn sich die in diesen Reaktoren vorhandenen Polymerisate in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Man kann in die verschiedenen Reaktoren Gasgemische einspeisen, das Monomere oder Monomergemisch unter unterschiedlichen Partialdrücken enthalten. Dies kann durch größere oder geringere Anteile des verdünnenden Gases Wasserstoff oder durch Einsatz von Gasgemischen mit unterschiedlichen Gesamtdrücken erreicht werden.

Die mittlere Verweilzeit des in Bildung begriffenen Polymerisats in jedem Reaktor kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, in der Praxis allgemein zwischen 5 Minuten und 10 Stunden. Sie hängt vor allem von der im betreffenden Reaktor vorherrschenden Temperatur ab sowie von der je Zeiteinheit eingespeisten Gewichtsmenge Monomer oder Monomergemisch.

Das entstehende Polymerisat kann auf verschiedene Weise von einem Reaktor zum anderen Reaktor geführt werden, allgemein unter Luftausschluß wegen der Empfindlichkeit der Katalysatorsysteme gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Vorteilhafterweise wird das Polymerisat mit Hilfe eines Gasstromes, der durch Druckunterschied zwischen zwei Reaktoren erzeugt wird, pneumatisch transportiert und aus dem letzten Reaktor mit Hilfe verschiedener mechanischer Vorrichtungen ausgetragen. Eine Austragsvorrichtung sieht vor, daß der Bodenteil des Reaktors mit einer Kammer

in Verbindung steht, in der ein geringerer Druck als im Reaktor herrscht. Nachdem die gewünschte Menge Polymerisat ausgetragen und in die Verbindung zum Reaktor wieder geschlossen ist, braucht die Kammer nur mit der Außenumgebung in Verbindung gebracht zu werden, um das Polymerisat zu isolieren.

Die Vorrichtung zum Polymerisieren kann verschieden ausgebildet sein. Die Anzahl der in Reihe angeordneten Reaktoren wird häufig auf zwei oder drei begrenzt, weil sich gezeigt hat, daß allgemein ein zufriedenstellendes Arbeiten mit einer Anzahl von Reaktoren erreicht wird. Es können auch mehrere Reaktoren parallel geschaltet und durch einen einzigen, vor ihnen angeordneten Reaktor gespeist werden. Beispielsweise kann ein erster Reaktor so angeordnet und betrieben werden, daß er mehrere Sekundärreaktoren mit in Bildung begriffenem Polymerisat speist. Das Verfahren wird vorzugsweise unter im wesentlichen konstanten Betriebsbedingungen in den Reaktoren durchgeführt.

Man erhält pulverförmige Polymerisate, die aus Granulen oder Körnchen mit ziemlich homogenen Abmessungen bestehen. Dieser Vorteil wird von den Weiterverarbeitern hoch geschätzt, da die Feinkornanteile der Polymerisatpulver eine Explosionsgefahr bedeuten und die groben Teilchen Schwierigkeiten bei der Umwandlung oder Verarbeitung sowie Fehlstellen in den erzeugten Produkten hervorrufen.

Die Zeichnung zeigt eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung mit drei Reaktoren: In den ersten Reaktor 1 mit einer Wirbelschicht 2 aus in Bildung begriffenem Polymerisat und einer aufgesetzten domartigen Beruhigungszone 3 wird das Monomere oder Monomergemisch über die Leitungen 4 und 5 und Wasserstoff über die Leitung 6 eingebracht. Der Katalysator wird über die Leitung 7 eingespeist und der Cokatalysator über die Leitung 8. Das aus der Beruhigungszone 3 austretende Gas bzw. Gasgemisch wird in der Leitung 9 durch den Wärmetauscher 10 geführt und im Überdruckgebläse 11 komprimiert, bevor es über die Leitung 5 in den Reaktor zurückgespeist wird. Ein Teil des im Reaktor 1 vorhandenen Polymerisats wird über die Austragsleitung 12 abgezogen und in den zweiten Reaktor 13 gespeist, der ebenfalls mit einer aufgesetzten domartigen Beruhigungszone 14 versehen ist. Das in Bildung begriffene Polymerisat 15 im Reaktor 13 wird mit Hilfe eines Trägergasstromes verwirbelt, der teilweise aus dem über die Leitung 17 zugeführten Monomeren oder Monomergemisch und zum anderen Teil aus Wasserstoff zugeführt über die Leitung 18 besteht.

Der Cokatalysator wird über die Leitung 19 zugespeist. Das aus der Beruhigungszone 14 austretende Gas oder Gasgemisch wird in der Leitung 20 zu einem Wärmetauscher 21 geführt und dort abgekühlt, bevor es in dem Überdruckgebläse 22 komprimiert und über die Leitung 16 in den Reaktor zurückgeführt wird. Der Druck im Reaktor 13 wird auf einen geringeren Wert als im Reaktor 1 eingestellt, so daß das in Bildung begriffene Polymerisat durch die Leitung 12 zwischen den Reaktoren 1 und 13 fließt. Ein Teil des im Reaktor 13 vorhandenen Polymerisats wird über die Leitung 23 ausgetragen und in einen dritten Reaktor 24 gespeist, der wiederum eine domartige Beruhigungszone 25 aufgesetzt enthält. Das im Reaktor 24 vorhandene, in Bildung begriffene Polymerisat 26 wird mit dem Trägergasstrom verwirbelt, der über die Leitung 27 zugeführt wird und aus dem über die Leitung 28

zugeführten Monomeren oder Monomergemisch sowie aus Wasserstoff zugeführt über die Leitung 29 besteht.

Der Cokatalysator wird über die Leitung 30 in den dritten Reaktor 24 gespeist. Das aus der Beruhigungszone 25 austretende Gas oder Gasgemisch gelangt über die Leitung 31 in den Wärmetauscher 32 und anschließend in das Überdruckgebläse 33, von wo es über die Leitung 27 in den Reaktor zurückgespeist wird. Der im Reaktor 24 vorherrschende Druck wird auf einen niederen Wert eingestellt als im Reaktor 13, so daß das in Bildung begriffene Polymerisat zwischen den beiden Reaktoren 13 und 24 durch die Leitung 23 fließen kann. Die Austragsleitung 34 steht über eine nicht gezeigte Vorrichtung mit der Umwelt in Verbindung.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Es wurde in einer Vorrichtung gemäß Zeichnung gearbeitet, die aus drei Wirbelschichtreaktoren aus Stahl mit Durchmesser 15 cm und aufgesetzter Beruhigungszone bestand. Die Gesamthöhe der Reaktoren betrug 1 m. Ihr Wirbelschichtboden bestand aus gesintertem rostfreien Stahl. Die Aufsteigegeschwindigkeit der Gase in den Reaktoren betrug 15 cm/s. Der Druck lag bei 23 bar im ersten Reaktor und bei 20 bzw. 17 bar in den beiden folgenden Reaktoren.

In den ersten Reaktor wurde ein Gasgemisch aus 80 Vol.-% Wasserstoff und 20 Vol.-% Äthylen eingespeist sowie 10 g/h Titantrichlorid und 11,8 g/h Tri-n-octylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=0,5). Die Temperatur im Reaktor wurde bei 70°C gehalten und die mittlere Verweildauer des Polymerisats bei 1 Stunde.

Die beiden anderen Reaktoren wurden mit jeweils einem Gasgemisch aus 50 Vol.-% Wasserstoff und 50 Vol.-% Äthylen gespeist; die Polymerisationstemperatur wurde bei 80°C gehalten und die mittlere Verweildauer des Polymerisats bei 2 Stunden. In den zweiten oder Mittelreaktor wurden 35,4 g/h Tri-n-octylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=1,5) und in den dritten oder letzten Reaktor 47,2 g/h Tri-n-octylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=2) eingespeist.

Aus dem letzten Reaktor wurden stündlich 77,5 kg Polyäthylen abgezogen.

Vergleichsversuch

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch die Gesamtmenge Tri-n-octylaluminium in den ersten Reaktor eingespeist wurde, entsprechend 94,4 g/h (Atomverhältnis Al/Ti=4). Man erhielt nicht mehr als 50 kg/h Polyäthylen, sobald die Anlage regelmäßig lief. Außerdem wurde häufig ein Festwerden oder Zusammenbacken der Polymerisatmasse im ersten Reaktor beobachtet, so daß die Anlage wiederholt stillgelegt bzw. der Betrieb unterbrochen werden mußte.

Beispiel 2

a) Herstellung eines Katalysators

Es wurde zunächst n-Butylmagnesiumchlorid in einem Reaktor aus rostfreiem Stahl, Inhalt 5 l, mit mechanischem Rührwerk, Rückflußkühler und Heiz- bzw. Kühlmantel hergestellt. Hierzu wurden in den Reaktor unter Stickstoff sowie bei Raumtemperatur 21,9 g (900 mMol) Magnesiumpulver, 600 ml trockenes n-Heptan, 83,3 g (900 mMol) n-Butylchlorid sowie ein Kristalljod eingebracht. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75°C erwärmt; die Reaktion setzte ein und wurde unter diesen Bedingungen 2 h lang fortgeführt. Nach beendeter Reaktion erhielt man eine Suspension aus 900 mMol n-Butylmagnesiumchlorid in n-Heptan.

Diese Suspension wurde weiterhin unter Stickstoff auf 75°C erwärmt; darauf wurde allmählich im Verlauf von 2 h mit Hilfe einer Dosierpumpe eine Lösung aus 57 g (300 mMol) Titan-tetrachlorid und 83,3 g (900 mMol) n-Butylchlorid in 350 ml n-Heptan zugegeben. Nach beendeter Zugabe hielt man das Reaktionsgemisch unter Rühren 1 h lang bei 75°C.

Der entstandene braun-schwarze Niederschlag wurde mehrere Male mit n-Heptan gewaschen. Die Zusammensetzung des Katalysators lautete: Ti 8,3 Gew.-%, Mg 18,2 Gew.-%, Cl 73,5 Gew.-%.

b) Polymerisation von Äthylen

Es wurde in der gleichen Vorrichtung wie in Beispiel 1 gearbeitet und unter gleichen Bedingungen für Temperatur, Zusammensetzung der Gase und Einspeisungsmengen der Gase.

In den ersten Reaktor wurden 65 g/h Katalysator gemäß a) sowie 11,8 g/h Tri-n-octylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=0,5) und in den Mittelreaktor 47,2 g/h Tri-n-octylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=2) eingespeist.

Aus dem letzten Reaktor wurden stündlich 160 kg Polyäthylen abgezogen mit einer Molekulargewichtsverteilung 4, bestimmt durch Chromatographie und Geldurchdringung.

Beispiel 3

Beispiel 2 wurde wiederholt, jedoch in den ersten Reaktor anstelle von Tri-n-octylaluminium 3,7 g/h Triäthylaluminium (Atomverhältnis Al/Ti=0,5) eingespeist. Das erhaltene Polymerisat besaß eine Breite der Molekulargewichtsverteilung von 6.

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet mit folgenden Abwandlungen: In den Kopfreaktor wurden stündlich 65 g Katalysator gemäß Beispiel 3 a) eingespeist; das in den Mittelreaktor und in den letzten Reaktor eingespeiste Gasgemisch bestand aus 4 Vol.-% Propylen, 48 Vol.-% Äthylen und 48 Vol.-% Wasserstoff. Aus dem letzten Reaktor wurden stündlich 200 kg Copolymerisat abgezogen, das 1,5 Gew.-% Propyleneinheiten enthielt.